



Dr. Felcht			
72			
LHA			

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Klassierung:

12 o, 6

Int. Cl.:

C 08 b 21/24

Gesuchsnummer:

7667/66

Anmeldungsdatum:

26. Mai 1966, 24 Uhr

Priorität:

Deutschland, 29. Mai 1965  
(K 56264 IV b/12 o)

Patent erteilt:

31. August 1968

Patentschrift veröffentlicht:

31. Oktober 1968

## HAUPTPATENT

Kalle Aktiengesellschaft, Wiesbaden-Biebrich (Deutschland)

## Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseäther

Dr. Siegfried Janocha, Wiesbaden-Schierstein, und Dr. Hans Machold, Wiesbaden-Biebrich (Deutschland),  
sind als Erfinder genannt worden

1

Die technologischen Eigenschaften der Celluloseäther hängen stark von der Viskosität ihrer Lösungen ab, während früher hauptsächlich mittellviskose Celluloseäther, d. h. solche mit mittlerem Molekulargewicht verarbeitet wurden, haben in letzter Zeit auch hoch- und niedrigviskose Celluloseäther zunehmend Bedeutung erlangt.

Niedrigviskose Celluloseäther, die im Vergleich zu mittel- und hochviskosen Celluloseäthern auch ein niedrigeres Molekulargewicht haben, sind grundsätzlich auf zwei verschiedenen Wegen herstellbar. Entweder geht man von einer niedermolekularen Alkalicellulose aus und veräthert diese, oder man baut einen fertigen Celluloseäther ab bis zu dem gewünschten Molekulargewicht. Beide Methoden werden angewandt, haben jedoch ihre Schwierigkeiten.

Bei der Herstellung von Alkalicellulose niederen Molekulargewichts sind zum Abbau der Cellulose sehr lange Reaktionszeiten bzw. energiereiche Reaktionsbedingungen erforderlich. Dabei wird die Cellulose besonders intensiv der Einwirkung des Alkalis ausgesetzt, wodurch auch unerwünschte Verfärbungen hervorgerufen werden.

Wesentlicher noch ist der Nachteil, dass nach der Reaktion die Alkalicellulose einen erheblichen Kurzkettenanteil enthält, der bei den folgenden Reinigungsprozessen der daraus hergestellten Celluloseäther mit Wasser bzw. wässrigen Lösungsmittelgemischen stark quillt bzw. völlig ausgewaschen wird. Die zusätzliche Verwendung von Oxydationsmitteln oder Katalysatoren während des Abbaues haben diese Schwierigkeiten nicht beseitigen können.

Der als zweite mögliche Methode erwähnte Abbau höhermolekularer Celluloseäther zu niedermolekularen niedrigviskosen Celluloseäthern kann durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie z. B. Hypochlorit oder Wasserstoffsuperoxyd erfolgen. Werden Celluloseäther, die in heissem Wasser koagulieren, mit Wasserstoffsuperoxyd abgebaut, so verfährt man nach bekannten Verfahren in der Weise, dass man den Cellu-

2

loseäther dem Oxydationsmittel in einer heissen wässrigen Suspension aussetzt, wobei das Oxydationsmittel in der Flüssigkeit, hauptsächlich Wasser, gelöst ist. Man wendet überschüssiges Oxydationsmittel an und reguliert den Abbau des hochmolekularen Celluloseäthers durch die Einwirkungszeit und die Temperatur des Mediums. Bei der Entfernung des überschüssigen Oxydationsmittels durch Auswaschen des niedrigviskosen Celluloseäthers treten allerdings wieder Materialverluste durch das Herauslösen der kurzzeitigen Anteile ein. Ein weiterer Nachteil dieser Verfahren besteht darin, dass die gewünschte Viskosität lediglich durch Unterbrechung eines fortschreitenden Prozesses erreicht werden kann. Dadurch ist die Steuerung eines gezielten Abbaues schwierig.

Das vorgenannte Verfahren ist zum Abbau heisswasserlöslicher Celluloseäther, wie z. B. der ionischen Carboxymethylcellulose oder der nicht ionischen Hydroxyäthylcellulose, nicht geeignet. Zur Umsetzung dieser Äther sind aber Verfahren bekannt, bei denen dem Wasser zusätzlich Alkohole zur Unlöslichmachung der Celluloseäther zugesetzt werden.

Es wurde nun ein Verfahren gefunden, nach dem niedrigviskose wasserlösliche Celluloseäther in einem Arbeitsgang und ohne Zusatz weiterer Stoffe durch oxydativen Abbau höherviskoser Celluloseäther mit Wasserstoffsuperoxyd hergestellt werden können. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man einen höherviskosen Celluloseäther mit einer wässrigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd mischt, wobei das Mischungsverhältnis so gewählt wird, dass der Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd, bezogen auf die Trockensubstanz, 0,1–10 Gew.-% beträgt und dass der Wassergehalt des Gemisches 75 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge, nicht überschreitet, und dass man das Gemisch dann bei Temperaturen von 100°–250° C bis zum völligen oder fast völligen Verbrauch des Wasserstoffsuperoxyds trocknet.

Trocknung und Abbau sowie Verbrauch des Wasserstoffsuperoxyds können nach dem erfindungsgemäs-

sen Verfahren in einem Schritt durchgeführt werden. Das Molekulargewicht und damit die Viskosität nehmen anfangs sehr schnell ab und nähern sich langsam dem Endwert, während der Verlust der Feuchtigkeit und des Wasserstoffsperoxyds der Abnahme der Viskosität nahezu parallel laufen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dabei durch die vorgegebene Trocknungstemperatur bestimmt. Bei festgelegten Trocknungsbedingungen hängt der Abbaueffekt von der in den Äther eingebrachten Menge Wasserstoffsperoxyd ab. Nach Beendigung der Reaktion ist der Äther ohne weiteren Reinigungsprozess verwendbar.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich ausgeführt werden. Besonders die kontinuierliche Arbeitsweise lässt sich bequem in den üblichen Produktionsablauf der Herstellung von Celluloseäthern einfügen. Bevorzugt wird in diesem Falle das höhermolekulare Ausgangsmaterial nur bis zu einem Wassergehalt von 20–55 % abgeschleudert und dann die wässrige Wasserstoffsperoxydlösung untergemischt. Es wird dabei eine besonders gute Verteilung des Wasserstoffsperoxyds erzielt.

Als Ausgangsmaterialien können ionische und nicht ionische Celluloseäther dienen, wie z. B. Carboxymethylcellulose, Methylcellulose und die sich von der Methylcellulose herleitenden Mischäther, wie z. B. die Methylhydroxyäthylcellulose oder die Methylhydroxypropylcellulose.

Wie erwähnt, ist es nicht unbedingt erforderlich, den Abbau bis zum vollständigen Wasserstoffsperoxydverbrauch zu führen. Man braucht die Reaktion nur so weit zu treiben, dass noch ca. 5 % des ursprünglich zugegebenen Wasserstoffsperoxyds in dem verkaufsfertigen Produkt enthalten sind. Das restliche Wasserstoffsperoxyd zersetzt sich im Verlauf weniger Tage, ohne dass dabei die Viskosität des Äthers beeinflusst wird.

Besonders beim Abbau der Methylcellulose, in gewissen Umfang aber auch beim Abbau der anderen Celluloseäther, entstehen in Nebenreaktionen saure Produkte. Diese mindern den Wert des Endproduktes. Es wurde gefunden, dass es vorteilhaft ist, diese sauren Produkte gleich beim Entstehen zu neutralisieren, indem man das Reaktionsgemisch etwas alkalisch stellt; zweckmäßigerweise so, dass das Reaktionsprodukt gerade neutral ist. Der einfachste Weg, das Reaktionsgemisch zu alkalisieren ist, die Wasserstoffsperoxydlösung mit Natriumcarbonat oder Natriumhydroxyd zu versetzen. Alkalische Lösung und Wasserstoffsperoxydoxidation können aber auch getrennt angewandt werden. Der pH-Wert der alkalischen Lösung, die auf den höhermolekularen Celluloseäther gebracht wird, soll zwischen 9 und 11 liegen. Wird Natriumcarbonat verwendet, so liegt die anzuwendende Menge erfahrungsgemäss zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%, bezogen auf den trockenen Celluloseäther. Grundsätzlich ist es auch möglich, das benötigte Alkali mit dem Celluloseäther einzubringen, indem man bei der Herstellung des Äthers das Alkali nicht völlig auswäscht.

Das Mischen der Celluloseäther mit der wässrigen Wasserstoffsperoxydlösung erfolgt entweder portionsweise in Mischern, Knetern oder kontinuierlich in Drehrohren oder ähnlichen Vorrichtungen. Bevorzugt ist es, das krümelige feuchte Reaktionsgemisch von Celluloseäther und wässriger Wasserstoffsperoxydlösung vor dem Trocknen in Granulatstruktur zu bringen, da

diese Struktur bei der Trocknung erhalten bleibt und ein besonders rieselfähiges Produkt ergibt.

Die Trocknung des granulierten Gemisches kann in handelsüblichen Trocknungsanlagen erfolgen. Bevorzugt sind Trommeltrockner mit einer Lufteintrittstemperatur von etwa 200° C.

Die mit dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen niedermolekularen und niedrigviskosen Celluloseäther zeigen keine Verfärbung und sind daher hochwertige Handelsprodukte.

#### Beispiel 1

Jeweils 5 kg Carboxymethylcellulose (CMC) mit einem Feuchtigkeitsgehalt von etwa 27 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge und mit einer in der folgenden Tabelle angegebenen Viskosität, gemessen an 2 Gew.-% wässrigen Lösungen bei 20° C mit dem Kugelfallviskosimeter, wurden mit 1230 ml wässriger Wasserstoffsperoxydlösung besprüht und dann 30 Min. geknetet. Die jeweils angewandte Wasserstoffsperoxydmenge ist ebenfalls aus der Tabelle zu entnehmen. Die Mengenangaben beziehen sich auf die wasserfreie Carboxymethylcellulose. Die so hergestellte feuchte Masse wurde zu einem Granulat gemahlen und bei 110° C in einem Taumeltrockner getrocknet, bis gerade kein Wasserstoffsperoxyd mehr nachgewiesen werden konnte. Die Viskosität der jeweils erhaltenen Produkte zeigt die rechte äussere Spalte der Tabelle an. Die Reaktionszeit betrug in allen Fällen ziemlich genau 90 Minuten.

Tabelle

Lfd. Nr.	Ausgangsviskosität (cP)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Zugabe (Gew.-%)	Endviskosität (cP)
1	440	0,3	76
2	440	0,6	41
3	440	1,2	8
4	3350	1,2	112
5	3350	2,4	54
6	3350	10,0	10

#### Beispiel 2

20 kg Methylhydroxyäthylcellulose (MHEC) mit einem Methoxylgehalt von 27 % und einem Hydroxyäthylgehalt von 3 % und einem Wassergehalt von 55 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge, und einer Viskosität von 750 cP, wurden mit 7 Ltr. wässriger Wasserstoffsperoxydlösung in einem kontinuierlich arbeitenden Knetter vereinigt, so dass der Wasserstoffsperoxydgehalt, bezogen auf die trockene Methylhydroxyäthylcellulose, 1 Gew.-% betrug. Das Produkt wurde feucht zu einem rieselfähigen Granulat gemahlen und kontinuierlich in einem Trommeltrockner getrocknet. Die Verweilzeit darin betrug 30 Minuten und die Eintrittstemperatur der Heissluft 200° C. Die Viskosität der abgebauten Methylhydroxyäthylcellulose betrug 25 cP.

Wurden 7 Ltr. einer nur 0,65 Gew.-%igen wässrigen Wasserstoffsperoxydlösung angewandt, die Umsetzung aber sonst in gleicher Weise durchgeführt, so zeigte die abgebaute Methylhydroxyäthylcellulose eine Viskosität von 80 cP.

#### Beispiel 3

Es wurde Methylcellulose (MC) abgebaut. Die Viskosität der Methylcellulose betrug 10 500 cP, der Was-

sergehalt 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge. Die angewandte Menge Wasserstoffsperoxyd zeigt die folgende Tabelle, ebenso die Viskosität der abgebauten Methylcellulose.

Die Reaktionsbedingungen entsprachen denen von Beispiel 2.

Tabelle

Lfd. Nr.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Zugabe (Gew.-%)	Endviskosität (cP)
1	0,7	2240
2	1,0	120
3	2,0	40

## Beispiel 4

Unter gleichen Reaktionsbedingungen wie in den Beispielen 2 und 3 wurde Methylhydroxypropylcellulose (MHPC), deren Viskosität 750 cP betrug, und die eine Feuchtigkeit von 45 Gew.-% hatte, mit wässriger Wasserstoffsperoxydlösung abgebaut. Die angewandte Menge Wasserstoffsperoxyd betrug 1,3 Gew.-%, bezogen auf die Trockensubstanz. Das Endprodukt wies eine Viskosität von 18 cP auf.

## PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser wasserlöslicher Celluloseäther durch oxydativen Abbau höherviskoser Äther mit Wasserstoffsperoxyd, dadurch gekennzeichnet, dass man den höherviskosen Celluloseäther mit einer wässrigen Lösung von Wasserstoffsperoxyd mischt, wobei das Mischungsverhältnis

so gewählt wird, dass der Gehalt an Wasserstoffsperoxyd, bezogen auf die Trockensubstanz, 0,1–10 Gew.-% beträgt, der Wassergehalt des Gemisches 75 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge, nicht überschreitet und man das Gemisch dann bei Temperaturen von 100–250°C bis zum völligen oder fast völligen Verbrauch des Wasserstoffsperoxyds trocknet.

## UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass ein höhermolekularer Celluloseäther mit einem Wassergehalt von 20–55 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge, eingesetzt wird.

2. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man das Reaktionsgemisch durch Mischen des höhermolekularen Celluloseäthers mit einer wässrigen Lösung, die einen pH-Wert von 9 bis 11 hat und gegebenenfalls das erforderliche Wasserstoffsperoxyd gelöst enthält, alkalisch stellt.

3. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man das Gemisch aus höhermolekularem Celluloseäther, Wasser, Wasserstoffsperoxyd und gegebenenfalls Alkali oder Alkalicarbonat vor dem Trocknen in Granulatstruktur bringt.

4. Verfahren nach Unteranspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischen, Granulieren und Trocknen kontinuierlich nacheinander erfolgt.

Kalle Aktiengesellschaft

Vertreter: Dr. G. Volkart & Co., Zürich